

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-297879

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/12  
G09F 13/22  
G09F 13/42  
H05B 33/04  
H05B 33/10  
H05B 33/14

(21)Application number : 2000-388011

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO &lt;GE&gt;

(22)Date of filing : 21.12.2000

(72)Inventor : DUGGAL ANIL RAJ  
SRIVASTAVA ALOK MANI

(30)Priority

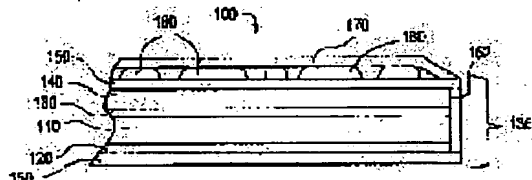
Priority number : 1999 469702 Priority date : 22.12.1999 Priority country : US

## (54) LIGHT EMISSION DISPLAY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an easy and low-priced lighting sign which can be easily customized by an end user.

SOLUTION: A relating light emission display is composed of a first electrode, a second electrode, an organic light emission layer arranged between the first electrode and the second electrode, and a light emission material which changes the light emitted from the organic light emission layer accepted by it into a light which has a different wavelength. In the light emission display, an overlap domain which the organic luminescence layer is activated and emits light is formed with the first electrode and the second electrode, and the light emission material is arranged in one part of the overlap domain. Moreover, it is related also with a method of containing a printing stage which prints an image on the light emitting device after forming the image and forming the light emitting device containing the organic light emitting layer. The image is generated for example on a personal computer and can be printed with an ink-jet printer. Also the image can be printed to a light emission material which emits a light which has different wavelength when a light of some wavelength which is emitted from the organic light emitting layer is absorbed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【外国語明細書】

## 1. Title of Invention

### LUMINESCENT DISPLAY AND METHOD OF MAKING

## 2. Claims

1. An apparatus comprising:  
a first electrode;  
a second electrode;  
an organic light emitting layer disposed between the first and second electrodes, wherein the first and second electrodes together define an overlap region in which the organic light emitting layer is activated to emit light; and  
a luminescent material which receives light from the organic light emitting layer and converts the light to a different wavelength, wherein the luminescent material is disposed in a portion of the overlap region.
2. The apparatus of claim 1, wherein perimeters of the first and second electrodes have substantially the same shape.
3. The apparatus of claim 1, wherein the luminescent material occupies a portion of the overlap region to produce a pattern within the overlap region.
4. The apparatus of claim 1, wherein the luminescent material comprises at least one inorganic phosphor.
5. The apparatus of claim 1, wherein the luminescent material comprises at least one organic dye.
6. The apparatus of claim 1, wherein the luminescent material comprises at least one of  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ , and  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ .
7. The apparatus of claim 1, wherein the organic light emitting layer emits ultraviolet light.
8. The apparatus of claim 1, wherein the apparatus has a rectangular perimeter, the perimeter having dimensions of A4 paper or 8.5 x 11 inch paper.
9. The apparatus of claim 1, further comprising a second luminescent material which emits a second color of light.

10. The apparatus of claim 1, wherein the luminescent material comprises a first layer of luminescent material and a second layer of luminescent material disposed on the first layer of luminescent material.

11. The apparatus of claim 1, further comprising a third electrode and a fourth electrode which operate independently from the first and second electrodes.

12. The apparatus of claim 1, further comprising an encapsulation layer disposed between the luminescent material and the first electrode.

13. The apparatus of claim 12, further comprising a transparent substrate onto which is applied the luminescent material, wherein the transparent substrate includes an adhesive backing.

14. The apparatus of claim 13, wherein the transparent substrate is adhered to the encapsulation layer with the adhesive backing.

15. An apparatus comprising a printer cartridge containing at least one phosphor in a solution.

16. The apparatus of claim 15, further comprising a light emitting device which comprises a first electrode, a second electrode, and an organic light emitting layer disposed between the first and second electrodes.

17. The apparatus of claim 15, wherein the printer cartridge is an inkjet printer cartridge.

18. The apparatus of claim 15, wherein the at least one phosphor comprises a green emitting phosphor and a red emitting phosphor.

19. The apparatus of claim 15, wherein the at least one phosphor comprises at least one of:  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ , and  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ .

20. An apparatus comprising:

a phosphor in solution;

a light emitting device comprising a first electrode, a second electrode, and an organic light emitting layer; and  
means for applying the phosphor onto the light emitting device.

21. The apparatus of claim 20, wherein the means for applying comprises a printer cartridge.

22. The apparatus of claim 20, wherein the means for applying comprises a paint brush.

23. The apparatus of claim 20, wherein the means for applying comprises a pen.

24. A method comprising the steps of:  
forming a light emitting device by forming a first electrode, forming a second electrode, and forming an organic light emitting layer between the first and second electrodes; and

providing a luminescent material in a form such that the luminescent material can be applied to the light emitting device after the light emitting device has been formed.

25. The method of claim 24, wherein the luminescent material comprises a phosphor, and the providing step comprises the step of forming a liquid solution of the phosphor.

26. The method of claim 25, wherein the providing step comprises the step of packaging the liquid solution in a printer cartridge.

27. The method of claim 24, wherein the step of forming a light emitting device further comprises the steps of forming a third electrode and forming a fourth electrode which operate independently of the first and second electrodes.

28. A method comprising the steps of:  
creating an image; and  
printing the image on a light emitting device comprising an organic light emitting layer after the light emitting device has been formed.

29. The method of claim 28, wherein the image is created on a computer.

30. The method of claim 28, wherein the step of printing comprises printing a first layer and printing a second layer on the first layer.

31. The method of claim 28, wherein the printing step comprises printing a phosphor solution on the light emitting device.

32. The method of claim 31, further comprising the step of applying an abrasion resistant layer over the printed image.

33. The method of claim 28, wherein the printing step comprises printing a multicolor phosphor pattern on the light emitting device.

34. The method of claim 28, wherein the printing step comprises printing the image with an inject printer on the light emitting device.

35. A method comprising the steps of:  
creating an image;  
printing the image on a substrate; and  
affixing the printed substrate to a light emitting device comprising an organic light-emitting layer.

### 3. Detailed Description of Invention

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

##### 1. Field of the Invention

The present invention relates generally to lighting applications, and more particularly to a display device comprising an organic light emitting material.

##### 2. Description of the Related Art

There has been a longstanding desire to make inexpensive signs that can be read in the dark. A conventional approach is to utilize a glass or plastic plate with one or more color filters positioned such that the desired sign is created when placed over a backlight. An example of this is the common "EXIT" sign. This technology, however, is not easily customizable, because the end user is not able to easily design and create such a sign. Most end users do not have the necessary tools or expertise to make the filter plate themselves. Instead, the end user must obtain the services of a filter plate manufacturer to create a customized sign. Most end users do not follow through with such an endeavor.

Many technologies have been developed to allow more customizable signs that can be read in the dark. Most of these are variations on a cathode ray tube (CRT) display. Such displays can be quickly reconfigured electronically to display a new sign. Other technologies with the same capability include liquid crystal displays, thin-film plasma displays, and organic electroluminescent displays. However, these displays require complicated electronics and are too expensive for many simple display sign applications.

Consequently, there is a longstanding need for a simple, inexpensive illuminated sign which can be easily customized by an end user.

#### BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

The invention relates to a luminescent display comprising a first electrode, a second electrode, an organic light emitting layer disposed between the first and second electrodes, and a luminescent material which receives light from the organic light emitting layer and converts the light to a different wavelength, wherein the first and second electrodes together define an overlap region in which the organic light emitting layer is activated to emit light, and the luminescent material is disposed in a portion of the overlap region.

The invention also relates to a phosphor in solution, a light emitting device comprising a first electrode, a second electrode, and an organic light emitting layer, and means for applying the phosphor onto the light emitting device. The means for applying may comprise a printer cartridge containing at least one phosphor, for example. The printer cartridge may be used to print the luminescent material onto the light emitting device. The means for applying may also comprise a manual implement such as paint brush, a stamp, or a pen. The phosphor solution can be painted, stamped, or written on the light emitting device in any desired pattern and color.

The invention also relates to a method comprising the steps of creating an image and printing the image on a light emitting device comprising an organic light emitting layer after the light emitting device has been formed. The image may be created, for example on a personal computer, and printed with an inkjet printer. The image may be printed in phosphors which emit light of one wavelength upon absorbing light of a different wavelength from the organic light emitting layer.

Various embodiments of the invention allow customized luminescent displays to be easily fabricated by end users by applying a phosphor pattern to a preformed, encapsulated light emitting device. The light emitting device typically comprises an organic light emitting layer which provides illumination over a large surface area. The phosphor pattern can be applied to the light emitting device in a number of ways available to end users, such as with a computer printer or a manual implement. The availability of computer generated images allows end users to create professional quality luminescent displays with minimal investment in equipment.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Other features and advantages of the invention will be apparent from the following detailed description of preferred embodiments and the accompanying drawings.



Referring to Figure 1, a cross section of a luminescent display is shown according to an exemplary embodiment of the invention. Figure 6 illustrates a perspective view of the luminescent display. The luminescent display 100 includes an organic light emitting layer 110 disposed between two electrodes, e.g., a cathode 120 and an anode 130. The organic light emitting layer 110 emits light upon application of a voltage across the anode and cathode. The anode and cathode inject charge carriers, i.e., holes and electrons, into the organic light emitting layer 110 where they recombine to form excited molecules or excitons which emit light when the molecules or excitons decay. The color of light emitted by the molecules depends on the energy difference between the excited state and the ground state of the molecules or excitons. Typically, the applied voltage is about 3-10 volts but can be up to 30 volts or more, and the external quantum efficiency (photons out/electrons in) is between 0.01% and 5% or more. The organic light emitting layer 110 typically has a thickness of about 50-500 nanometers, and the electrodes 120, 130 each typically have a thickness of about 100-1000 nanometers.

The cathode 120 generally comprises a material having a low work function value such that a relatively small voltage causes emission of electrons from the cathode. The cathode 120 may comprise, for example, calcium or a metal such as gold, indium, manganese, tin, lead, aluminum, silver, magnesium, or a magnesium/silver alloy. Alternatively, the cathode can be made of two layers to enhance electron injection. Examples include a thin inner layer of LiF followed by a thicker outer layer of aluminum or silver, or a thin inner layer of calcium followed by a thicker outer layer of aluminum or silver.

The anode 130 typically comprises a material having a high work function value. The anode 130 is preferably transparent so that light generated in the organic

light emitting layer 110 can propagate out of the luminescent display 100. The anode 130 may comprise, for example, indium tin oxide (ITO), tin oxide, nickel, or gold. The electrodes 120, 130 can be formed by conventional vapor deposition techniques, such as evaporation or sputtering, for example.

A variety of organic light emitting layers 110 can be used in conjunction with exemplary embodiments of the invention. According to one embodiment shown in Figure 1, the organic light emitting layer 110 comprises a single layer. The organic light emitting layer 110 may comprise, for example, a conjugated polymer which is luminescent, a hole-transporting polymer doped with electron transport molecules and a luminescent material, or an inert polymer doped with hole transporting molecules and a luminescent material. The organic light emitting layer 110 may also comprise an amorphous film of luminescent small organic molecules which can be doped with other luminescent molecules. According to other embodiments of the invention shown in Figures 2-5, the organic light emitting layer 110 comprises two or more sublayers which carry out the functions of hole injection, hole transport, electron injection, electron transport, and luminescence. Only the luminescent layer is required for a functioning device. However, the additional sublayers generally increase the efficiency with which holes and electrons recombine to produce light. Thus the organic light emitting layer 110 can comprise 1-4 sublayers including, for example, a hole injection sublayer, a hole transport sublayer, a luminescent sublayer, and an electron injection sublayer. Also, one or more sublayers may comprise a material which achieves two or more functions such as hole injection, hole transport, electron injection, electron transport, and luminescence.

Embodiments in which the organic light emitting layer 110 comprises a single layer, as shown in Figure 1, will now be described.

According to a first embodiment, the organic light emitting layer 110 comprises a conjugated polymer. The term conjugated polymer refers to a polymer which includes a delocalized  $\pi$ -electron system along the backbone of the polymer. The delocalized  $\pi$ -electron system provides semiconducting properties to the polymer and gives it the ability to support positive and negative charge carriers with high mobilities along the polymer chain. The polymer film has a sufficiently low concentration of extrinsic charge carriers that on applying an electric field between the electrodes, charge carriers are injected into the polymer and radiation is emitted from the polymer. Conjugated polymers are discussed, for example, in R. H. Friend, 4 Journal of Molecular Electronics 37-46 (1988).

One example of a conjugated polymer which emits light upon application of a voltage is PPV (poly(p-phenylenevinylene)). PPV emits light in the spectral range of about 500-690 nanometers and has good resistance to thermal and stress induced cracking. A suitable PPV film typically has a thickness of about 100-1000 nanometers. The PPV film can be formed by spin coating a solution of the precursor to PPV in methanol onto a substrate and heating in a vacuum oven.

Various modifications can be made to the PPV while retaining its luminescent properties. For example, the phenylene ring of the PPV can optionally carry one or more substituents each independently selected from alkyl, alkoxy, halogen, or nitro. Other conjugated polymers derived from PPV may also be used in conjunction with exemplary embodiments of the invention. Examples of such derivatives of PPV include: 1) polymers derived by replacing the phenylene ring with a fused ring system, e.g. replacing the phenylene ring with an anthracene or naphthalene ring system. These alternative ring systems may also carry one or more substituents of the type described above with respect to the phenylene ring; 2) polymers derived by replacing the phenylene ring with a heterocyclic ring system such as a furan ring. The furan ring may carry one or more substituents of the type described above in connection with the phenylene ring; 3) polymers derived by increasing the number of vinylene moieties associated with each phenylene or other ring system. The above described derivatives have different energy gaps, which allows flexibility in producing an organic light emitting layer 110 which emits in a desired color range or ranges. Additional information on luminescent conjugated polymers is described in U.S. Patent 5,247,190, which is hereby incorporated by reference.

Other examples of suitable conjugated polymers include polyfluorenes such as 2,7-substituted-9-substituted fluorenes and 9-substituted fluorene oligomers and polymers. The fluorenes, oligomers and polymers are substituted at the 9-position with two hydrocarbyl moieties which may optionally contain one or more of sulfur, nitrogen, oxygen, phosphorous or silicon heteroatoms; a C<sub>5-20</sub> ring structure formed with the 9-carbon on the fluorene ring or a C<sub>4-20</sub> ring structure formed with the 9-carbon containing one or more heteroatoms of sulfur, nitrogen or oxygen; or a hydrocarbylidene moiety. According to one embodiment, the fluorenes are substituted at the 2- and 7-positions with aryl moieties which may further be substituted with moieties which are capable of crosslinking or chain extension or a trialkylsiloxy moiety. The fluorene polymers and oligomers may be substituted at the 2- and 7-positions. The monomer units of the fluorene oligomers and polymers are bound to one another at the 2- and 7'-positions. The 2,7'-aryl-9-substituted fluorene oligomers

and polymers may be further reacted with one another to form higher molecular weight polymers by causing the optional moieties on the terminal 2,7'-aryl moieties, which are capable of crosslinking or chain extension, to undergo chain extension or crosslinking.

The 2,7-aryl-9-substituted fluorenes and 9-substituted fluorene oligomers and polymers can be prepared by contacting one or more 2,7-dihalo-9-substituted fluorenes with a haloaromatic compound or haloaromatic compounds, being further substituted with a reactive group capable of crosslinking or chain extension or a trialkylsiloxy moiety, in the presence of a catalytic amount of a divalent nickel salt, at least a stoichiometric amount of zinc powder and a trihydrocarbylphosphine in a polar solvent under conditions such that a 2,7-aryl-9-substituted fluorene or a 9-substituted fluorene oligomer or polymer is prepared. The 9-substituted fluorene oligomers and polymers terminated at the terminal 2- and 7-positions with hydrogen or a halogen are prepared by the process described above in the absence of a haloaromatic compound.

The fluorenes and fluorene oligomers or polymers demonstrate strong photoluminescence in the solid state. When such materials are exposed to a light of a wavelength of about 300 to about 700 nanometers, the materials emit light of wavelengths in the region of about 400 to about 800 nanometers. More preferably, such materials absorb light of wavelengths of from about 350 to about 400 nanometers and emit light of wavelengths in the region of about 400 to about 650 nanometers. The fluorenes and fluorene oligomers or polymers of the invention are readily soluble in common organic solvents. They are processable into thin films or coatings by conventional techniques such as spin coating, spray coating, dip coating and roller coating. Upon curing, such films demonstrate resistance to common organic solvents and high heat resistance. Additional information on polyfluorenes is described in U.S. Patent 5,708,130, which is hereby incorporated by reference.

According to a second embodiment of a single layer device as shown in Figure 1, the organic light emitting layer 110 comprises a molecularly doped polymer. A molecularly doped polymer typically comprises a binary solid solution of charge transporting molecules which are molecularly dispersed in an inert polymeric binder. The charge transporting molecules enhance the ability of holes and electrons to travel through the doped polymer and recombine. The inert polymer offers many alternatives in terms of available dopant materials and mechanical properties of the host polymer binder.

One example of a molecularly doped polymer comprises poly(methyl methacrylate) (PMMA) molecularly doped with the hole transporting molecule N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) and the luminescent material tris(8-quinolinolato)-aluminum(III) (Alq). TPD has a high hole drift mobility of  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/volt-sec, while Alq is a luminescent metal complex having electron transporting properties in addition to its luminescent properties.

The doping concentration is typically about 50%, while the molar ratio of TPD to Alq may vary from about 0.4 to 1.0, for example. A film of the doped PMMA can be prepared by mixing a dichloroethane solution containing suitable amounts of TPD, Alq, and PMMA, and dip coating the solution onto the desired substrate, e.g. an indium tin oxide (ITO) electrode. The thickness of the doped PMMA layer is typically about 100 nanometers. When activated by application of a voltage, a green emission is generated. Additional information on such doped polymers is described in Junji Kido et al., "Organic Electroluminescent Devices Based on Molecularly Doped Polymers", 61 Appl. Phys. Lett. 761-763 (1992), which is hereby incorporated by reference.

According to another embodiment of the invention shown in Figure 2, the organic light emitting layer 110 comprises two sublayers. The first sublayer 11 provides hole transport, electron transport, and luminescent properties and is positioned adjacent the cathode 120. The second sublayer 12 serves as a hole injection sublayer and is positioned adjacent the anode 130. The first sublayer 11 comprises a hole-transporting polymer doped with electron transporting molecules and a luminescent material, e.g. a dye or polymer. The hole-transporting polymer may comprise poly(N-vinylcarbazole) (PVK), for example. The electron transport molecules may comprise 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD), for example. The luminescent material typically comprises small molecules or polymers which act as emitting centers to vary the emission color. For example, the luminescent materials may comprise the organic dyes coumarin 460 (blue), coumarin 6 (green), or Nile red. The above materials are available commercially, for example from Aldrich Chemical Inc., Lancaster Synthesis Inc., TCI America, and Lambda Physik Inc. Thin films of these blends can be formed by spin coating a chloroform solution containing different amounts of PVK, electron transport molecules, and luminescent materials. For example, a suitable mixture comprises 100 weight percent PVK, 40 weight percent PBD, and 0.2-1.0 weight percent organic dye.

The second sublayer 12 serves as a hole injection sublayer and may comprise poly(3,4)ethylenedioxythiophene/polystyrenesulphonate (PEDT/PSS), for example, available from Bayer Corporation, which can be applied by conventional methods

such as spin coating. Additional information on hole-transporting polymers doped with electron transporting molecules and a luminescent material is described in Chung-Chih Wu et al., "Efficient Organic Electroluminescent Devices Using Single-Layer Doped Polymer Thin Films with Bipolar Carrier Transport Abilities", 44 IEEE Trans. on Elec. Devices 1269-1281 (1997), which is hereby incorporated by reference.

#### EXAMPLE 1

A blue organic light emitting device was constructed as follows. Indium tin oxide (ITO) coated glass (15 ohm-square) was purchased from Applied Films Corporation and portions of it were etched away using the vapors of aqua regia. This substrate was then mechanically cleaned with a detergent, soaked in a methanol solution followed by a boiling isopropyl alcohol solution, and finally placed in an ozone cleaner for 5 minutes. An approximately 5 nanometer (nm) layer of poly(3,4)ethylenedioxythiophene/polystyrenesulphonate (PEDT/PSS) from Bayer Corporation was then spin coated onto the ITO. Approximately 100 nm of a polymer blend consisting of poly(9-vinyl carbazole) (PVK) from Aldrich Co., 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) from Aldrich Co., and 7-Diethylamino-4-methylcoumarin (Coumarin 460) from Exciton Co. with weight percent ratios of 100:40:1 was then spin coated onto the PEDT layer using dichloroethane as the solvent. Next, a cathode consisting of an approximately 0.8 nm layer of lithium fluoride followed by about 100 nm of aluminum was evaporated onto the device through a shadow-mask to define a cathode pattern. The device was then transferred to a glove box and a glass slide was attached to the cathode side of the device with epoxy in order to provide encapsulation. The resulting device emitted blue light upon application of a voltage.

According to another embodiment of the invention shown in Figure 3, the organic light emitting layer 110 includes a first sublayer 13 comprising a luminescent sublayer and a second sublayer 14 comprising a hole transporting sublayer. The hole transporting sublayer 14 may comprise an aromatic amine that is readily and reversibly oxidizable. For example, hole transporting compounds may include amines that are solid at room temperature and in which at least one nitrogen atom is tri-substituted with substituents, at least one of which is aryl. Aryl substituents in hole transporting compounds include aryl as well as unsubstituted aryl, such as phenyl, and methylphenyl. Examples of useful substituents include alkyls of 1 to 5 carbon atoms, halo, such as chloro and fluoro, and alkoxy having 1 to 5 carbon atoms, such as

methoxy, ethoxy, and propoxy. Specific examples include 1,1-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane; N,N,N-tri(p-tolyl)amine; 1,1-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)-4-phenylcyclohexane; and bis(4-dimethylamino-2-methylphenyl)phenylmethane.

Examples of suitable luminescent materials for the luminescent sublayer 13 include - 4,4'-Bis(5,7-di-t-pentyl-2-benzoxazolyl)-stilbene; 2,5-bis(5,7-di-t-pentyl-2-benzoxazolyl)-1,2,4-thiadiazole; and metal complexes of 8-hydroxyquinoline, where the metal is Zn, Al, Mg, or Li. The luminescent sublayer 13 and the hole transporting sublayer 14 can be formed by conventional vacuum deposition techniques. Additional information on such devices is described in U.S. Patent 4,539,507, which is hereby incorporated by reference.

According to another embodiment of the invention shown in Figure 4, the organic light emitting layer 110 comprises a first sublayer 15 which includes luminescent and hole transport properties, and a second sublayer 16 which includes electron injection properties. The first sublayer 15 comprises a polysilane, and the second sublayer 16 comprises an oxadiazole compound. This structure produces ultraviolet (UV) light.

Polysilanes are linear silicon (Si)-backbone polymers substituted with a variety of alkyl and/or aryl side groups. In contrast to  $\pi$ -conjugated polymers, polysilanes are quasi one-dimensional materials with delocalized  $\sigma$ -conjugated electrons along the polymer backbone chain. Due to their one-dimensional direct-gap nature, polysilanes exhibit a sharp photoluminescence with a high quantum efficiency in the ultraviolet region. Examples of suitable polysilanes include poly(di-n-butylsilane) (PDBS), poly(di-n-pentylsilane) (PDPS), poly(di-n-hexylsilane) (PDHS), poly(methyl-phenylsilane) (PMPS), and poly[-bis(p-butylphenyl)silane] (PBPS). The polysilane sublayer 15 can be applied by spin coating from a toluene solution, for example.

The electron injection sublayer 16 may comprise 2,5-bis(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole (BBD), for example. Additional information on UV-emitting polysilane organic light emitting layers is described in Hiroyuki Suzuki et al., "Near-ultraviolet Electroluminescence from Polysilanes", 331 Thin Solid Films 64-70 (1998), which is hereby incorporated by reference.

According to another embodiment of the invention shown in Figure 5, the organic light emitting layer 110 comprises a hole injecting sublayer 17, a hole transporting sublayer 18, a luminescent sublayer 19, and an electron injecting sublayer 20. The hole injecting sublayer 17 and hole transporting sublayer 18 efficiently

provide holes to the recombination area. The electrode injecting sublayer 20 efficiently provides electrons to the recombination area.

The hole injecting sublayer 17 may comprise a porphyrinic compound, such as a metal free phthalocyanine or a metal containing phthalocyanine, for example. The hole transporting sublayer 18 may comprise a hole transporting aromatic tertiary amine, where the latter is a compound containing at least one trivalent nitrogen atom that is bonded only to carbon atoms, at least one of which is a member of an aromatic ring. The luminescent sublayer 19 may comprise, for example, a mixed ligand aluminum chelate emitting in the blue wavelengths, such as bis(R-8-quinolinolato)-(phenolato)aluminum(III) chelate where R is a ring substituent of the 8-quinolinolato ring nucleus chosen to block the attachment of more than two 8-quinolinolato ligands to the aluminum atom. The electron injection sublayer 20 may comprise a metal oxinoid charge accepting compound such as a tris-chelate of aluminum. Additional information on such four-layer materials and devices are described in U.S. Patent 5,294,870, which is hereby incorporated by reference.

The above examples of organic light emitting layers 110 can be used to design a light emitting device which emits in one or more desired colors. For example, the light emitting device 135 can emit one or more of ultraviolet, blue, green, and red light. The different color regions can be formed by applying two or more organic light emitting layers 110 having different compositions to different regions of the same electrode. The term "light emitting device" generally refers to the combination of the organic light emitting layer 110, the cathode 120, and the anode 130. As shown in Figure 1, the light emitting device 135 may also include a substrate 140. The substrate 140 provides a base upon which the anode 130, the organic light emitting layer 110, and the cathode 120 can be deposited during formation. The substrate may comprise, for example, glass or a transparent polymer such as MYLAR. The light emitting device 135 and the luminescent material 160 together form the luminescent display 100.

The light emitting device 135 can be encapsulated within an encapsulating layer 150. The encapsulating layer 150 preferably provides water and oxygen barrier properties to reduce or prevent oxidation and hydrolytic degradation of the organic light emitting layer 110 and the electrodes 120, 130. The encapsulating layer 150 may comprise an inorganic material such as glass or quartz which may be adhered to the cathode 120 with epoxy. In the case of a glass encapsulating layer adhered to the cathode 120, the substrate 140 is typically also glass or quartz and can serve as an encapsulating layer, so that the portion of the encapsulating layer 150 shown in Figure



1 adjacent to the substrate 140 can be omitted. A sealing member 152 can be provided along the perimeter of the device to seal the encapsulation layer 150 adjacent the cathode 120 to the encapsulation layer 150 adjacent the anode 130. The sealing member 152 may comprise a metal such as tin, indium, titanium, gold, or a combination thereof, for example.

According to another embodiment, the encapsulating layer 150, or a portion thereof, may comprise a polymer such as MYLAR coated with a dielectric material such as silicon monoxide, silicon dioxide, silicon nitride, germanium oxide, or zirconium oxide, for example. A layer of a hydrophobic polymer such as a polysiloxane, TEFLON, or a branched polyolefin, e.g. polyethylene or polypropylene, can be applied to the dielectric material, if desired. According to this embodiment, the encapsulating layer 150 can also serve as the substrate 140, so that a separate substrate 140 can be omitted. Additional encapsulation methods and materials are described in U.S. Patents 5,874,804 and 5,952,778, which are hereby incorporated by reference.

As shown in Figure 1, a luminescent material 160 is applied to a surface of the light emitting device 135. The luminescent material 160 absorbs energy in one portion of the electromagnetic spectrum and emits energy in another portion of the electromagnetic spectrum, as is well known in the art. Typically, the luminescent material 160 comprises an inorganic phosphor. Many inorganic phosphors provide the advantage that they are generally not sensitive to oxygen or moisture. Accordingly, they can be applied to the outside of the encapsulated light emitting device 135 without significant degradation over time. However, other types of luminescent materials, such as organic fluorescent materials can be used.

An example of a suitable red emitting inorganic phosphor is  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ , where the  $\text{Sm}^{2+}$  following the colon represents an activator. This phosphor absorbs most visible wavelengths shorter than 600 nm and emits light as a deep red line with a wavelength greater than 650 nm.  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$  can be prepared mixing  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  taken 5% in excess, and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , and heating the mixture at 900° C in a reducing atmosphere, e.g. 5% hydrogen, for 5 hours. Other suitable red emitting phosphors include  $\text{Sm}^{2+}$  activated  $\text{SrB}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{BaMgF}_4$ ,  $\text{LiBaF}_3$ , and  $\text{BaFCl}_3$ .

An example of a suitable yellow emitting inorganic phosphor is  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ . This phosphor absorbs most wavelengths below 500 nm and has a maximum emission at about 570-580 nm.  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  can be prepared by blending  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  with 3 mole percent  $\text{AlF}_3$ , which acts as a flux. The blend is then heated in a slightly reducing atmosphere at 1500° C for 6-8 hours.

An example of a suitable green emitting inorganic phosphor is  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ . This phosphor absorbs below 500 nm and has a maximum emission at 535 nanometers.  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$  can be prepared, for example, by blending  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and heating at 900° C for four hours under a  $\text{H}_2\text{S}$  stream; then grinding and retreating at 1000° C under the same conditions.

An example of a suitable blue emitting inorganic phosphor is  $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ .  $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$  absorbs most wavelengths below 430 nm and has a maximum emission at 450 nm.  $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$  can be prepared by firing a blend of  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  at 1400° C for 8 hours in a reducing atmosphere.

Examples of organic fluorescent materials which can be used as the luminescent material 160 include 7-diethylamino-4-methylcoumarin (coumarin 460 from Exciton Inc.) which absorbs below 420 nm and emits blue light; 3-(2-Benzothiazolyl)-7-diethylaminocoumarin (coumarin 540 from Exciton Inc.) which absorbs below 500 nm and emits green light; 4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM from Exciton Inc.) which absorbs below 550 nm and emits red; Fluorol 7GA from Exciton Inc., which absorbs below 500 nm and emits yellow; 3,3'-Diethyloxacarboxyanine Iodide (DOCI from Exciton Inc.) which absorbs below 500 nm and emits green; and Nile Red (Aldrich Co.) which absorbs below 600 nm and emits red.

The luminescent material 160 may absorb all or only a part of the light emitted by the organic light emitting layer 110. For example, the luminescent material 160 may absorb all the blue light emitted by the organic light emitting layer 110 and emit red light. Alternatively, the luminescent material 160 may absorb only a part of the light emitted by the organic light emitting layer 110 and emit yellow light, for example. In this case, the blue light not absorbed and the yellow light emitted by the phosphor combine to produce another color of light, e.g. white light.

The luminescent material 160 can be applied to the light emitting device 135 in a variety of ways. For example, according to one embodiment, the luminescent material 160 is combined with a carrier medium and is applied to the light emitting device 135 with a conventional printer such as an inkjet printer. In the case that the luminescent material 160 comprises an inorganic phosphor, the inorganic phosphor is typically insoluble in the carrier medium, but is dispersed or suspended in the form of small particles and stabilized against flocculation and settling by a dispersing agent. An example of a suitable suspension comprises about 15 volume percent of phosphor powder (e.g. cerium activated yttrium aluminum garnet) in a liquid medium. The

phosphor powder particle size is typically about 10 microns. The solvent making up most of the liquid medium comprises 1-butanol, for example. Added to this is 0.5 weight percent ethyl cellulose as a binder and 5.0 weight percent of Menhaden fish oil as a dispersant. The material can be ultrasonicated for 15 minutes to uniformly disperse the powder and to break down soft agglomerates.

In the case that the luminescent material 160 comprises an organic dye, the organic dye typically can be dissolved in the carrier medium. The carrier medium may comprise water, for example, and if desired a water soluble co-solvent such as an alcohol, ketone, or ester. A surfactant may also be added to adjust the surface tension of the solution, as is known in the art.

Figure 8 illustrates an apparatus 200 which is useful for applying the luminescent material 160 to the light emitting device 135 according to an exemplary embodiment of the invention. The apparatus 200 comprises a computer 210, a printer 220, a monitor 230, and a keyboard 240. The computer 210 comprises a memory 212, a central processing unit 214, random access memory 216, and a modem 218, among other components. The memory 212 stores information such as digital images. The central processing unit 214 processes instructions as is well known in the art. The modem 218 provides an interface with a computer network such as the internet, for example, and may receive digital images from the internet. The printer 220 receives data, such as image data, from the computer 210, and prints images in accordance with the data. The printer 220 may include a printer cartridge 222 which delivers at least one phosphor solution to a substrate such as the light emitting device 135 on command. The printer cartridge 222 may include, for example, three reservoirs of phosphor solutions, red, green, and blue, which are printed onto the substrate to create a color image.

The light emitting device 135 can be designed to have standardized paper dimensions, such as 8.5 x 11 inches, A4 dimensions, etc., as well as suitable flexibility and thickness, so that it will fit into standard printers such as inkjet printers. Consequently, multicolor computer images can be designed with commercially available software and printed on the light emitting device 135. In addition, multiple layers of the luminescent material 160 can be applied with a printer to the light emitting device 135. For example, a green emitting phosphor can be applied over the entire light emitting device 135, and an additional phosphor or phosphors can be applied in a pattern on a portion of the green emitting phosphor.

In the case that the light emitting device 135 does not fit into a standard printer, or is not sufficiently flexible, the image can be printed onto an intermediate substrate,

For example, a phosphor pattern can be printed onto an 8.5 x 11 inch sheet of transparent material having a transparent adhesive backing. The printed intermediate substrate having the phosphor pattern thereon can then be adhered to the light emitting device 135 by means of the adhesive backing. In this way, light emitting devices of various shapes can be formed and later customized by an end user. Figure 10 shows a cross section of such a substrate 162 having an adhesive backing 164 and a luminescent material 160. The image can also be printed, of course, with any large area inject printer, rather than with a conventional ink jet printer designed to print on conventional paper sizes.

According to other embodiments of the invention, the luminescent material 160 is applied to the light emitting device 135 with a suitable carrier medium by a manual implement. The luminescent material 160 can be mixed with a carrier medium and packaged by color. A suitable carrier medium for an inorganic phosphor may comprise, for example, 1-butanol with 0.5 weight percent ethyl cellulose as a binder and 5.0 weight percent of Menhaden fish oil as a dispersant, as described above. Figure 7 illustrates three containers 245 containing solutions of three different phosphors, e.g. red, green and blue. Figure 7 also shows a manual implement 250. The manual implement 250 may be, for example, a paint brush, a stamp, or a pen. The phosphor solution can then be painted, stamped, or written on a light emitting device 135 in any desired pattern and color.

According to another embodiment of the invention, screen printing is used to apply the phosphor solution onto the light emitting device or intermediate substrate. The screen, or screens containing the desired pattern are prepared by conventional methods, and the phosphor solution is applied to the light emitting device 135 through the screens to transfer the screen pattern to the light emitting device.

After the phosphor solution has been applied to the light emitting device 135, the phosphor solution dries leaving a luminescent layer 160, as shown in Figure 1. The luminescent layer 160 forms a pattern on the light emitting device 135. Typically, the luminescent layer 160 does not cover the entire light emitting area of the light emitting device 135. The light emitting area will generally be defined by the overlap region of the two electrodes 120, 130. As shown in Figure 9, the overlap region 300 is defined as the region in which the electrodes 120, 130 overlap. The electrodes typically have perimeters of substantially the same shape. Typically, the overlap region 300 will be continuous in the sense that it is not made up of discrete, separate regions, but rather a single region. In the overlap region 300, an electric field will be generated to cause the organic light emitting layer 110 to emit light. As shown in

Figure 9, the luminescent material 160, e.g. phosphors, typically occupy a portion, but not all, of the overlap region 300.

The luminescent material 160 may take the form of numbers, letters, ornamental designs, or any other desired form. It can include multiple colors. The power supply 180 shown in Figure 6 can include a controller which applies a voltage to the luminescent display 100 according to a preset schedule, e.g. blinking once a second.

According to another embodiment of the invention shown in Figure 11, the luminescent display 100 includes at least two sets of independently operable electrodes. In Figure 11, a first set of electrodes controls a first portion 102 of the luminescent display 100, and a second set of electrodes controls a second portion 104. The electrodes are connected to the power supply 180 via lead wires 103, 105. The power supply 180 may include a controller to independently activate the first and second sets of electrodes. For example, as shown in Figure 11, the "NO" portion 102 can be turned on or off independently of the "VACANCY" portion. If desired, the electrodes can be operated independently according to a preset schedule. In the case of multiple sets of electrodes, each set of electrodes can be electrically insulated from other sets by an electrically insulative material 107.

Referring again to Figure 1, for abrasion resistance, an abrasion resistant layer 170 can be applied over the luminescent material 160. The abrasion resistant layer 170 may comprise a transparent abrasion resistant material such as MYLAR or other transparent polymer, for example. The abrasion resistant layer 170 may include an adhesive backing which is used to adhere the abrasion resistant layer 170 to the light emitting device 135 and luminescent material 160. If the luminescent material 160 comprises an inorganic phosphor, the abrasion resistant layer 170 may not need to provide oxygen or moisture barrier properties, as many inorganic phosphors are relatively stable.

Other embodiments of the invention will be apparent to those skilled in the art from a consideration of the embodiments disclosed herein. It is intended that the specification and examples be considered as exemplary only, with the scope and spirit of the invention being defined by the claims.

#### 4. Brief Description of Drawings

Figure 1 is a cross sectional view of a luminescent display according to an exemplary embodiment of the invention;

Figures 2-5 are cross sectional views of organic light emitting layers according to other embodiments of the invention;

Figure 6 is a perspective view of a luminescent display according to an exemplary embodiment of the invention;

Figure 7 is a drawing of an apparatus for applying a luminescent material onto a light emitting device according to an exemplary embodiment of the invention;

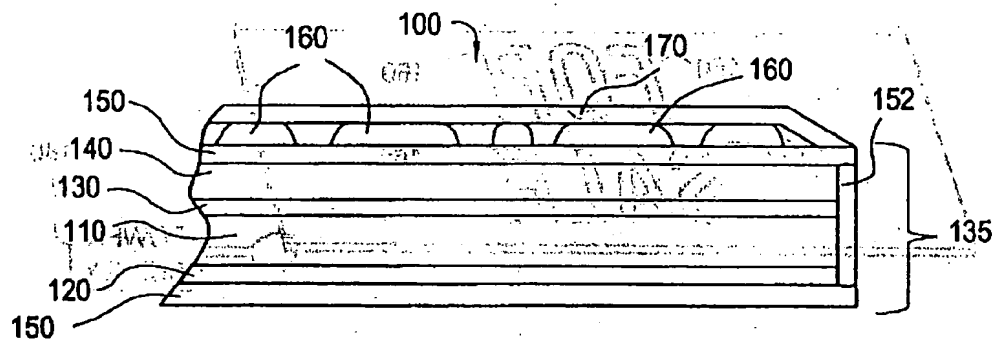
Figure 8 is a diagram of an apparatus for applying a luminescent material onto a light emitting device according to another embodiment of the invention;

Figure 9 is a drawing which depicts illuminated regions of a luminescent display according an exemplary embodiment of the invention;

Figure 10 is a cross section of a device for applying a luminescent material onto a light emitting device according to another embodiment of the invention; and

Figure 11 is a drawing of an exemplary luminescent display which includes multiple electrodes.

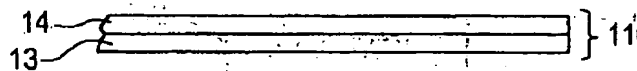
**FIG. 1**



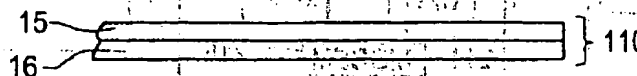
**FIG. 2**

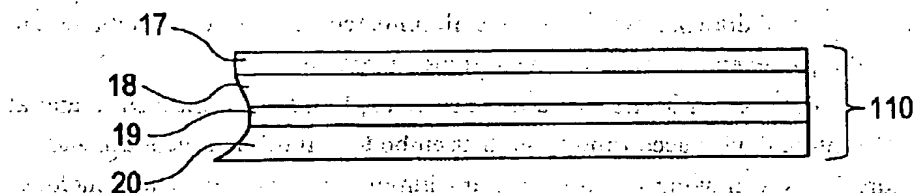
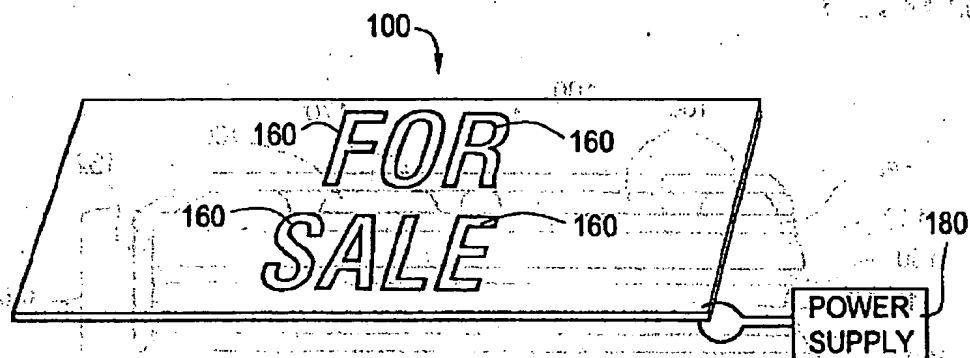
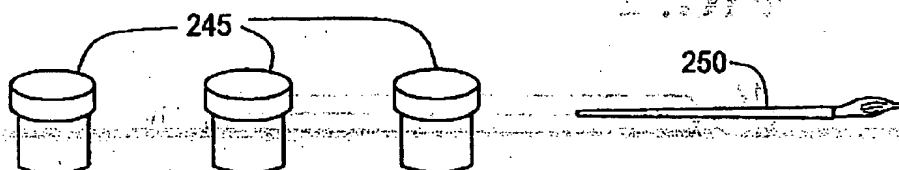
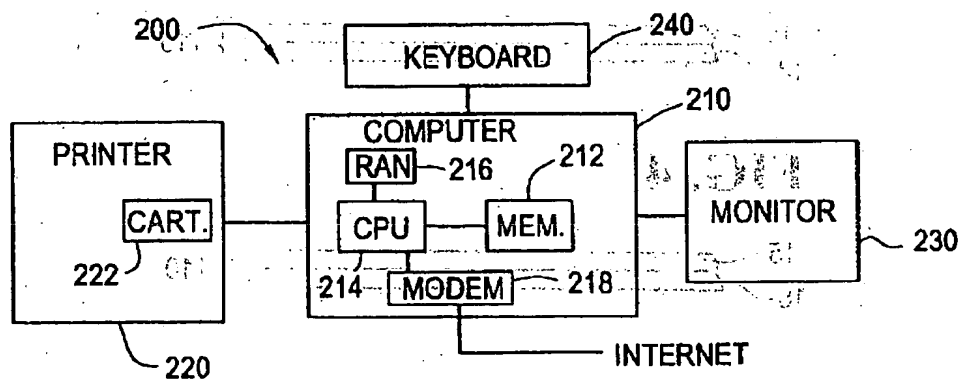


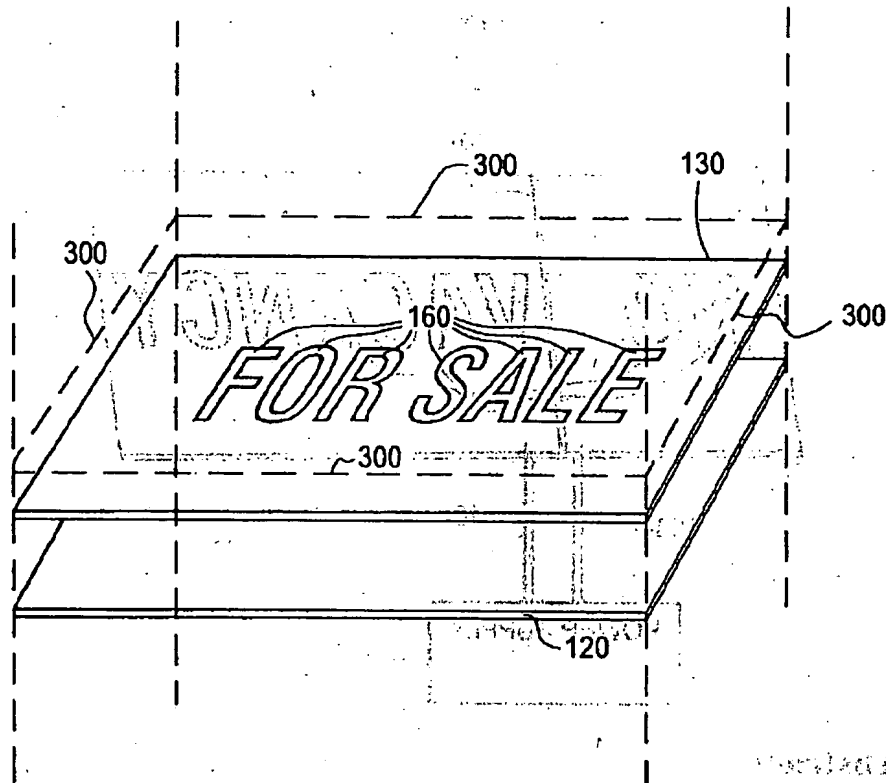
**FIG. 3**



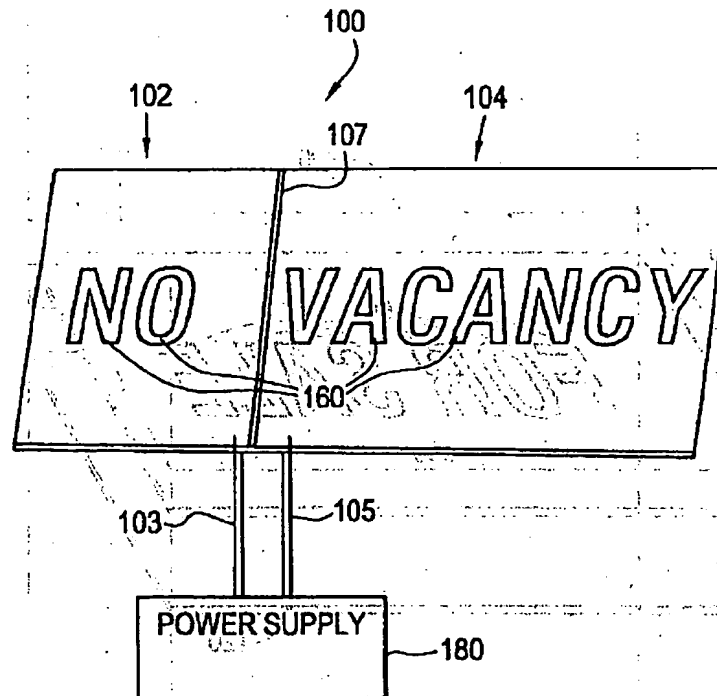
**FIG. 4**



**FIG. 5****FIG. 6****FIG. 7****FIG. 8**

**FIG. 9****FIG. 10**



**FIG. 11****1. Abstract**

The invention relates to a luminescent display comprising a first electrode, a second electrode, an organic light emitting layer disposed between the first and second electrodes, and a luminescent material which receives light from the organic light emitting layer and converts the light to a different wavelength, wherein the first and second electrodes together define an overlap region in which the organic light emitting layer is activated to emit light, and the luminescent material is disposed in a portion of the overlap region. The invention also relates to a method comprising the steps of creating an image and printing the image on a light emitting device comprising an organic light emitting layer after the light emitting device has been formed. The image may be created, for example on a personal computer, and printed with an inkjet printer. The image may be printed in phosphors which emit light of one wavelength upon absorbing light of a different wavelength from the organic light emitting layer.

Various embodiments of the invention allow customized luminescent displays to be easily fabricated by end users by applying a phosphor pattern to a preformed, encapsulated light emitting device.

**2. Representative Drawing:**

Figure 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-297879  
(P2001-297879A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001.10.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	E
G 0 9 F 13/22		G 0 9 F 13/22	B
13/42		13/42	Z
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	

審査請求 未請求 請求項の数35 O L 外国語出願 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-388011(P2000-388011)

(22) 出願日 平成12年12月21日 (2000.12.21)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 4,6 9 7,0 2

(32) 優先日 平成11年12月22日 (1999.12.22)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
GENERAL ELECTRIC CO  
MPANY

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ  
クタディ、リバーロード、1番

(72) 発明者 アニル・ラジ・ドゥガル

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ  
ユナ、アルゴンキン・ロード、2322番

(72) 発明者 アロク・マニ・スリバスタバ

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ  
ユナ、フィロメナ・ロード、1378番

(74) 代理人 100093908

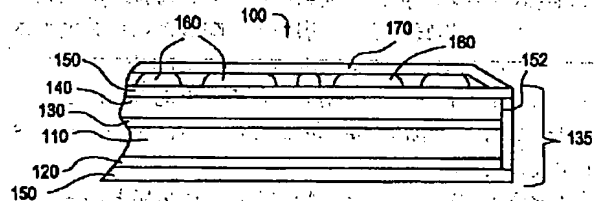
弁理士 松本 研一

(54) 【発明の名称】 発光ディスプレイ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エンドユーザによって容易にカスタマイズすることができる簡単で安価な照明標識

【解決手段】 本発明は、第一の電極、第三の電極、第一の電極と第二の電極の間に配置された有機発光層、及び有機発光層からの光を受光しこの光を異なる波長に変換する発光物質からなり、有機発光層が活性化され光を放出する重なり領域を第一の電極と第二の電極とが画成しており、発光物質が重なり領域の一部に配置されている発光ディスプレイに関する。本発明は、像を生成し、有機発光層を含む発光デバイスを形成した後発光デバイス上に像を印刷する段階を含んでなる方法にも関する。像は、例えばパーソナルコンピュータ上に生成し、インクジェットプリンタで印刷することができる。像は、有機発光層からのある波長の光を吸収すると異なる波長の光を放出する発光体に印刷することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第一の電極、

第二の電極、

第一の電極と第二の電極の間に配置された有機発光層、  
及び有機発光層からの光を受光しこの光を異なる波長に  
変換する発光物質を含んでなる装置であって、  
有機発光層が活性化され光を放出する重なり領域を第一  
の電極と第二の電極とが画成しており、  
発光物質が重なり領域の一部に配置されている、装置。

【請求項 2】 第一の電極と第二の電極の外縁が実質的  
に同一形状である、請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】 前記発光物質が重なり領域の一部を占め  
ていて重なり領域内であるパターンを形成している、請  
求項 1 記載の装置。

【請求項 4】 前記発光物質が少なくとも 1 種の無機発  
光体からなる、請求項 1 記載の装置。

【請求項 5】 前記発光物質が少なくとも 1 種の有機染  
料からなる、請求項 1 記載の装置。

【請求項 6】 前記発光物質が  $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Y}$   
 $3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$  及び  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$  の少なくとも 1 種からなる、請  
求項 1 記載の装置。

【請求項 7】 前記有機発光層が紫外光を放出する、請  
求項 1 記載の装置。

【請求項 8】 当該装置が、A4 紙又は 8.5 × 11 イン  
チ紙のサイズの長方形の外縁を有している、請求項 1  
記載の装置。

【請求項 9】 第二の色の光を放出する第二の発光物質  
をさらに含む、請求項 1 記載の装置。

【請求項 10】 前記発光物質が、発光物質の第一の層  
と、この発光物質の第一の層の上に配置された発光物質  
の第二の層とからなる、請求項 1 記載の装置。

【請求項 11】 第一の電極及び第二の電極とは独立に  
作動する第三の電極と第四の電極をさらに含む、請求項  
1 記載の装置。

【請求項 12】 前記発光物質と第一の電極との間に配  
置された封止層をさらに含む、請求項 1 記載の装置。

【請求項 13】 透明基板をさらに含んでおり、この透  
明基板上に発光物質が塗布されており、透明基板が接着  
基材を含んでいる、請求項 1 2 記載の装置。

【請求項 14】 透明基板が接着基材によって封止層に  
接着されている、請求項 1 3 記載の装置。

【請求項 15】 溶液中に少なくとも 1 つの発光体を含  
有するプリンタカートリッジを含んでなる装置。

【請求項 16】 第一の電極、第二の電極、及び第一の  
電極と第二の電極の間に配置された有機発光層を含ん  
でなる発光デバイスをさらに含む、請求項 1 5 記載の装  
置。

【請求項 17】 プリンタカートリッジがインクジェッ  
トプリンタカートリッジである、請求項 1 5 記載の装

置。  
【請求項 18】 少なくとも 1 つの発光体が緑色発光体  
と赤色発光体からなる、請求項 1 5 記載の装置。

【請求項 19】 少なくとも 1 つの発光体が  $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$  及び  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$  の少なくとも  
1 種からなる、請求項 1 5 記載の装置。

【請求項 20】 溶液状態の発光体、  
第一の電極と第二の電極と有機発光層を含む発光デバ  
イス、及び発光体を発光デバイス上に塗布するための手段  
を含んでなる装置。

【請求項 21】 塗布手段がプリンタカートリッジから  
なる、請求項 20 記載の装置。

【請求項 22】 塗布手段がペイントブラシからなる、  
請求項 20 記載の装置。

【請求項 23】 塗布手段がペンからなる、請求項 20  
記載の装置。

【請求項 24】 第一の電極を形成し、第二の電極を形  
成し、第一の電極と第三の電極の間に有機発光層を形成  
することによって発光デバイスを形成する段階、及び発  
光デバイスが形成された後に発光物質を発光デバイスに  
塗布することができるような形態の発光物質を準備する  
段階を含んでなる方法。

【請求項 25】 前記発光物質が発光体からなり、準備  
する段階が発光体の液体溶液を形成する段階を含む、請  
求項 2 4 記載の方法。

【請求項 26】 準備する段階が液体溶液をプリンタカ  
ートリッジ内にパッケージする段階を含む、請求項 2 5  
記載の方法。

【請求項 27】 発光デバイスを形成する段階が、第一  
の電極及び第二の電極とは独立に作動する第三の電極と  
第四の電極を形成する段階をさらに含む、請求項 2 4 記  
載の方法。

【請求項 28】 像を生成する段階、及び有機発光層を  
含む発光デバイスを形成した後発光デバイス上に像を印  
刷する段階を含んでなる方法。

【請求項 29】 像をコンピュータ上に生成する、請求  
項 2 8 記載の方法。

【請求項 30】 印刷する段階が第一の層を印刷し、こ  
の第一の層の上に第三の層を印刷することを含む、請求  
項 2 8 記載の方法。

【請求項 31】 印刷する段階が発光デバイス上に発光  
体溶液を印刷することを含む、請求項 2 8 記載の方法。

【請求項 32】 印刷された像を覆って耐摩耗層を設け  
る段階をさらに含む、請求項 3 1 記載の方法。

【請求項 33】 印刷する段階が発光デバイス上に多色  
発光体パターンを印刷することを含む、請求項 2 8 記載  
の方法。

【請求項 34】 印刷する段階がインクジェットプリン  
タで発光デバイス上に像を印刷することを含む、請求項

28記載の方法。

【請求項35】 像を生成する段階、基板上に像を印刷する段階、及び印刷された基板を、有機発光層を含む発光デバイスに固定する段階を含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般に照明用途に関するものであり、具体的には有機発光物質を含むディスプレイデバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】暗闇で読める安価な標識を作成することは長年の望みである。従来のアプローチは、バックライト上に置いたときに所望の標識が作り出されるように1以上のカラーフィルタを配置したガラス又はプラスチックの板を利用することである。この一例はよく見かけられる「出口(EXIT)」標識である。しかし、この技術は、エンドユーザがそのような標識を容易に設計し作成することができないので、簡単にはカスタマイズできない。大半のエンドユーザはそのようなフィルタ板を自身で作成するのに必要な道具や専門技術をもっていない。代わりに、エンドユーザはフィルタ板製造業者のサービスを受けてカスタマイズされた標識を作成しなければならない。大半のエンドユーザはそのような努力を費す通さない。

【0003】暗闇で読めるカスタマイズ可能な標識を得るため多くの技術が開発されてきている。その大半はブラウン管(CRT)ディスプレイの変形である。そのようなディスプレイは電子工学的に迅速に構成を変えて新たな標識を表示することができる。同じ能力を有する他の技術としては、液晶ディスプレイ、薄膜プラズマディスプレイ及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイがある。しかし、これらのディスプレイは複雑なエレクトロニクスを必要とし、多くの簡単なディスプレイ標識用途に対してあまりに高価である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって、エンドユーザによって容易にカスタマイズすることができる簡単で安価な照明標識に対する長年のニーズがある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、第一の電極、第二の電極、第一の電極と第二の電極の間に配置された有機発光層、及び有機発光層からの光を受け取りこの光を異なる波長に変換する発光物質を含んでなり、有機発光層が活性化され光を放出する重なり領域を第一の電極と第二の電極とが画成しており、発光物質が重なり領域の一部に配置されている発光ディスプレイに関する。

【0006】本発明は、溶液状態の発光体、第一の電極と第二の電極と有機発光層とを含む発光デバイス、及び発光体を発光デバイス上に塗布するための手段にも関する。この塗布手段は、例えば、少なくとも1つの発光体

を含有するプリンタカートリッジからなっているとしてもよい。このプリンタカートリッジを使用して発光物質を発光デバイス上に印刷することができる。塗布手段はペイントブラシ、スタンプ又はペンのような手作業でもよい。発光体溶液は、発光デバイス上に任意の所望のパターンと色で塗ったり、スタンプしたり又は書いたりすることができる。

【0007】本発明は、像を生成し、有機発光層を含む発光デバイスを形成した後この発光デバイス上に像を印刷する段階を含んでなる方法にも関する。像は、例えばパーソナルコンピュータ上に生成し、インクジェットプリンタで印刷することができる。像は、有機発光層からある波長の光を吸収すると異なる波長の光を放出する発光体に印刷することができる。

【0008】本発明の様々な実施形態により、エンドユーザは、発光体パターンを予め形成された封止発光デバイスに塗布することにより、カスタマイズされた発光ディスプレイを容易に製造することができる。発光デバイスは通常、大きな表面積にわたって照明を提供する有機発光層を含んでいる。発光体パターンは、エンドユーザが利用可能ないくつかの手段、例えばコンピュータプリンタ又は手作業で発光デバイスに塗布することができる。コンピュータで生成した像の利用可能性により、エンドユーザは、装置に最小の出資を必要とするだけでプロ級の発光ディスプレイを作り出すことができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のその他の特徴と利点は好ましい実施形態に関する以下の詳細な説明と添付の図面から明らかとなる。

【0010】図1に、本発明の一実施形態による発光ディスプレイの断面を示す。図6はこの発光ディスプレイの透視図である。発光ディスプレイ100は2つの電極、例えばカソード120とアノード130との間に配置された有機発光層110を含んでいる。有機発光層110はアノードとカソードとの間に電圧を印加すると光を放出する。アノードとカソードは荷電担体、すなわち正孔と電子を有機発光層110に注入し、この層で荷電担体は再結合して励起分子すなわち励起子(エキシトン)を形成し、これら分子すなわち励起子は崩壊するときに光を放出する。これらの分子によって放出される光の色はこれら分子すなわち励起子の励起状態と基底状態とのエネルギー差に依存する。通常、印加する電圧は約3~10ボルトであるが、3.0ボルト以上とすることができ、外部量子効率(放出光子/流入電子)は0.01~5%以上である。有機発光層110は通常厚さが約50~500ナノメートルであり、電極120、130は各々が通常厚さ約100~1000ナノメートルである。

【0011】カソード120は一般に、比較的小さい電圧でカソードから電子が放出するように低い仕事関数値

を有する材料からなる。例えば、カソード120はカルシウム、又は金、インジウム、マンガン、スズ、鉛、アルミニウム、銀、マグネシウムもしくはマグネシウム/銀合金のような金属からなることができる。或いは、カソードは電子注入を高めるように2つの層で作成することができる。例としては、LiFの薄い内層とそれに続くより厚いアルミニウム又は銀の外層、或いは、カルシウムの薄い内層とそれに続くより厚いアルミニウム又は銀の外層がある。

【0012】アノード130は通常高い仕事関数値を有する材料からなる。アノード130は、有機発光層110で生成した光が発光ディスプレイ100から伝播して出て行くように透明であるのが好ましい。アノード130は、例えば酸化インジウムスズ(ITO)、酸化スズ、ニッケル又は金からなることができる。電極120、130は、例えば蒸発やスパッタリングのような通常の蒸着技術によって形成することができる。

【0013】本発明の具体的実施形態では様々な有機発光層110を使用することができる。図1に示した本発明の一実施形態の場合有機発光層110は単一の層からなる。有機発光層110は、例えば、発光性の共役ポリマー、電子輸送分子と発光物質をドーブした正孔輸送ポリマー、又は正孔輸送分子と発光物質をドーブした不活性ポリマーからなることができる。有機発光層110は他の発光物質をドーブすることができる発光性の小さい有機分子のアモルファスフィルムからなってもよい。

【0014】図2~5に示した本発明の他の実施形態によると、有機発光層110は正孔注入、正孔輸送、電子注入、電子輸送及び発光の機能を果たす2つ以上の副層からなる。機能性のデバイスとしては発光層のみが必要である。しかし、追加の副層は一般に、正孔と電子が再結合して光を発生する効率を増大させる。したがって、有機発光層110は、例えば正孔注入副層、正孔輸送副層、発光性副層、及び電子注入副層を含む1~4の副層からなることができる。1以上の副層は、正孔注入、正孔輸送、電子注入、電子輸送及び発光のような機能の2以上を達成する材料からなってもよい。

【0015】有機発光層110が図1に示したように単一の層からなる実施形態について説明する。

【0016】第一の実施形態の場合、有機発光層110は共役ポリマーからなる。共役ポリマーという用語は、ポリマーの主鎖に沿って非局在化した $\pi$ 電子系を含むポリマーを指している。非局在化した $\pi$ 電子系はポリマーに半導体特性を与え、ポリマー主鎖に沿って移動度の高い正と負の荷電担体を支持する能力を付与する。このポリマーフィルムは外部(extrinsic)荷電担体の濃度が十分に低いので、電極間に電場をかけたときに荷電担体がポリマー中に注入され、放射線がポリマーから放出される。共役ポリマーについては、例えばR. H. Friend, Journal of Molecular

Electronics, 4, 37-46 (1988)で論じられている。

【0017】電圧を印加したときに光を放出する共役ポリマーの一例はPPV(ポリ(p-フェニレンビニレン))である。PPVは約500~690ナノメートルのスペクトル範囲で光を放出し、熱や応力により誘発される亀裂の発生に対する抵抗性が良好である。適切なPPVフィルムは通常厚さが約100~1000ナノメートルである。このPPVフィルムはPPVの前駆体をメタノールに溶かした溶液を基板にスピンコートし真空オーブン中で加熱することによって形成することができる。

【0018】PPVにはその発光特性を保持したままで様々な修正を施すことができる。例えば、PPVのフェニレン環は場合によって、アルキル、アルコキシ、ハロゲン又はニトロの中から独立に選択される1個以上の置換基をもっていることができる。PPVから誘導されるその他の共役ポリマーも本発明の具体的実施形態で使用することができる。そのようなPPVの誘導体の例としては次のものがある。1)フェニレン環を縮合環系で置き換え、例えばフェニレン環をアントラセン環やナフタレン環系で置き換えて誘導されるポリマー。これらの代替環系は、フェニレン環に関連して上記したタイプの置換基を1個以上もっていてもよい。2)フェニレン環をフラン環のような複素環式環系で置き換えて誘導されるポリマー。このフラン環はフェニレン環に関連して上記したタイプの置換基を1個以上もっていてもよい。3)各フェニレン環又はその他の環系と結合しているビニレン残基の数を増大させることによって誘導されるポリマー。上記記載した誘導体は異なるエネルギーギャップをもっており、そのため、所望の色範囲で放出する有機発光層110を製造する際の融通性がよくなる。発光性の共役ポリマーに関する追加の情報は米国特許第5247190号(援用によって本明細書の内容の一部をなす)に記載されている。

【0019】適切な共役ポリマーの他の例としてはポリフルオレン、例えば2,7-置換-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンのオリゴマー及びポリマーがある。これらフルオレン類、オリゴマー及びポリマーは9位が、場合によってはイオウ、窒素、酸素、リンもしくはケイ素のヘテロ原子を1以上含んでもよい2個のヒドロカルビル(炭化水素)基、フルオレン環の9位の炭素と共に形成されたC<sub>6-20</sub>環構造、又は9位の炭素と共に形成されイオウ、窒素もしくは酸素のヘテロ原子を1個以上含有するC<sub>4-20</sub>環構造、又はヒドロカルビル基で置換されている。一実施形態によると、フルオレン類は2位と7位がアリール基で置換されており、このアリール基はさらに架橋もしくは鎖の伸長が可能な基又はトリアルキルシロキシ基で置換されていてもよい。フルオレンポリマー及びオリゴマーは2位と7位で置換

7  
 されていてもよい。フルオレンオリゴマー及びポリマーのモノマー単位は2位と7'位で互いに結合している。この2, 7'-アリアル-9-置換フルオレンのオリゴマーとポリマーは、末端の2, 7'-アリアル基上に存在し得る架橋又は鎖の伸長が可能な基に鎖の伸長又は架橋を起こさせることにより、さらに互いに反応させてより高分子量のポリマーを形成することができる。

【0020】この2, 7'-アリアル-9-置換フルオレン並びに9-置換フルオレンのオリゴマー及びポリマーは、極性溶媒中、触媒量の二価のニッケル塩、少なくとも10も化学量論量の亜鉛粉末及びトリヒドロカルビルホスフィンの存在下、2, 7'-アリアル-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンのオリゴマーもしくはポリマーが調製される条件下で、1種以上の2, 7-ジハロ-9-置換フルオレンを、架橋もしくは鎖の伸長が可能な反応性の基又はトリアルキルシロキシ基でさらに置換されているハロ芳香族化合物又は複数のハロ芳香族化合物と接触させることによって製造することができる。末端の2位及び7'位が水素又はハロゲンで停止している9-置換フルオレンのオリゴマーとポリマーは、ハロ芳香族化合物を存在させないで上記の方法によって製造する。

【0021】フルオレン類及びフルオレンオリゴマー又はポリマーは固体状態で強いホトルミネセンスを示す。このような物質を約300～約700ナノメートルの波長の光に暴露すると、これらの物質は約400～約800ナノメートルの領域の波長の光を放出する。このような物質が約350～約400ナノメートルの波長の光を吸収し、約400～約650ナノメートルの領域の波長の光を放出するのがより好ましい。本発明のフルオレン類及びフルオレンオリゴマー又はポリマーは通常の有機溶媒に容易に溶ける。スピンコート、スプレーコート、ディップコート及びロッドコートのような慣用の技術によって薄膜（フィルム）又はコーティングに加工できる。硬化すると、このようなフィルムは通常の有機溶媒に対する耐性と高い耐熱性を示す。ポリフルオレンに関するこれ以上の情報は米国特許第5,708,130号（援用によって本明細書の内容の一部をなす）に記載されている。

【0022】図1に示した単一層デバイスの第二の実施形態の場合、有機発光層110は分子ドープしたポリマーからなる。分子ドープしたポリマーは通常、不活性のポリマー結合材に分子的に分散した荷電輸送分子の二元固溶体からなる。荷電輸送分子は、正孔と電子がこのドープしたポリマー中を移動し再結合する能力を高める。不活性のポリマーは利用可能なドーパント物質とホストのポリマー結合材の機械的特性に関して多くの代替がある。

【0023】分子ドープしたポリマーの一例は、正孔輸送分子のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-

ジアミン（TPD）と発光性物質のトリス（8-キノリノラト）-アルミニウム（III）（Alq）を分子ドープしたポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）からなる。TPDは $10^{-3}\text{cm}^2/\text{ボルト・秒}$ という高い正孔ドリフト移動度を有しており、Alqは発光特性に加えて電子輸送特性をもつ発光性の金属錯体である。

【0024】ドーピング濃度は通常約50%であり、TPDとAlqのモル比は例えば約0.4～1.0で変化し得る。このドープしたPMMAのフィルムは、適切な量のTPD、Alq及びPMMAを含有するジクロロエタン溶液を混合し、所望の基板、例えば酸化インジウムスズ（ITO）、電極上に溶液をディップコートすることによって製造することができる。ドープしたPMMA層の厚さは通常約100ナノメートルである。電圧の印加により活性化されると緑色の発光が生じる。このようなドープポリマーについての詳しい情報は、Junji Kido他, "Organic Electroluminescent Devices Based on Molecularly Doped Polymers", Appl. Phys. Lett., 61, 761-763, (1992)（援用によって本明細書の内容の一部をなす）に記載されている。

【0025】図2に示した本発明の別の実施形態によると有機発光層110は2つの副層からなる。第一の副層11は正孔輸送、電子輸送及び発光特性を提供し、カソード120に隣接して配置される。第二の副層12は正孔注入副層として機能し、アノード130に隣接して配置される。第一の副層11は電子輸送分子と発光物質、例えば染料又はポリマーをドープした正孔輸送ポリマーからなる。この正孔輸送ポリマーは例えばポリ（N-ビニルカルバゾール）（PVK）でよい。電子輸送分子は例えば2-((4-ビフェニル)-5-((4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール（PBD））からなることができる。発光性物質は通常、放出中心として働いて放出色を変化させる小さい分子又はポリマーからなる。例えば、発光性物質は有機染料のクマリン460（青）、クマリン6（緑）又はナイルレッドからなることができる。以上の材料は、例えばAldrich Chemical社、Lancaster Synthesis社、TCI America社及びLambda Physik社から市販されている。これらのブレンドの薄膜は、様々な量のPVK、電子輸送分子及び発光性物質を含有するクロロホルム溶液をスピンコートすることによって形成することができる。例えば、適切な混合物は100重量%のPVK、40重量%のPBD及び0.2～1.0重量%の有機染料からなる。

【0026】第二の副層12は正孔注入副層として機能し、例えばBayer社から入手できるポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）/ポリスチレンスルホネ

ート (PEDT/PSS) からなることができ、スピ  
ンコートのような通常の方法で設けることができる。電子  
輸送分子をドーブした正孔輸送ポリマーについての詳し  
い情報は、Chung-Chih Wu他, "Efficient Organic Electrolu  
minescent Devices Using Single-Layer Doped Polymer Th  
in Films with Bipolar Car  
rier Transport Abilitie  
s", IEEE Trans. on Elec. D  
evices, 44, 1269-1281 (199  
7) (援用によって本明細書の内容の一部をなす) に記  
載されている。

#### 【0027】実施例1

以下のようにして青色の有機発光デバイスを構築した。  
酸化インジウムスズ (ITO) をコートしたガラス (1  
5オーム平方) をApplied Film社から購  
入し、その一部を王水の蒸気でエッチングして除去し  
た。次にこの基板を洗剤で機械的に洗浄し、メタノール  
溶液に浸した後、沸騰イソプロピルアルコール溶液に浸  
し、最後にオゾンクリーナーに5分間入れた。次いで、  
このITO上にBayer社のポリ (3, 4-エチレン  
ジオキシチオフェン) /ポリスチレンスルホネート (P  
EDT/PSS) の約5ナノメートル (nm) の層をスピ  
ンコートした。次に、このPEDT層の上に、溶媒と  
してジクロロエタンを用いて、重量%比100:40:  
1のAldrich社のポリ (9-ビニルカルbaz  
ol) (PVK)、Aldrich社の2-(4-ビフェ  
ニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-  
1, 3, 4-オキサジアゾール (PBD)、及びExc  
itation社の7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン  
(クマリン460) から成るポリマーブレンドを約10  
0nmスピコートした。次に、約0.8nmのフシ化  
リチウム層とその次の約100nmのアルミニウムから  
成るカソードを、カソードパターンを画成するためにシ  
ャドーマスクを通してデバイス上に蒸着した。次いでデ  
バイスをグローブボックスに移し、封止するためにデバ  
イスのカソード側にガラススライドをエポキシで付け  
た。得られたデバイスは電圧を印加すると青色光を放出  
した。

【0028】図3に示した本発明の別の実施形態による  
と、有機発光層110は発光副層からなる第一の層13  
と正孔輸送副層からなる第二の副層14とを含んでい  
る。正孔輸送副層14は容易かつ可逆的に酸化できる芳  
香族アミンからなることができる。例えば、正孔輸送化  
合物は、室温で固体であり少なくとも1個の窒素原子が  
置換基により三置換されていてそのうちの少なくとも1  
個はアリールであるアミンを含み得る。正孔輸送化合物  
中のアリール置換基には、アリール及び非置換アリール  
があり、例えばフェニルとメチルフェニルがある。有用

な置換基の例としては炭素原子1~5個のアルキル、ク  
ロロやフルオロのようなハロ、メトキシ、エトキシ及び  
プロポキシのような炭素原子1~5個のアルコキシがあ  
る。特定の例としては、1, 1-ビス (4-ジ-*p*-  
トリルアミノフェニル) シクロヘキサン、N, N, N-*o*-  
トリ (p-トリル) アミン、1, 1-ビス (4-ジ-*p*-  
トリルアミノフェニル) -4-フェニルシクロヘキサ  
ン、及びビス (4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニ  
ル) フェニルメタンがある。

【0029】発光副層13に適した発光物質の例として  
は、4, 4'-ビス (5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-  
ベンゾオキサゾリル) -スチルベン、2, 5-ビス  
(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリ  
ル)-1, 2, 4-チアジアゾール、及び8-ヒドロキ  
シキノリンの金属錯体 (ここで、金属はZn、Al、M  
g又はLi) がある。発光副層13と正孔輸送副層14  
は通常の真空蒸着技術によって形成することができる。  
このようなデバイスに関するこれ以上の情報は米国特許  
第4539507号 (援用によって本明細書の内容の一部  
をなす) に記載されている。

【0030】図4に示した本発明の別の実施形態による  
と、有機発光層110は発光特性と正孔輸送特性を含む  
第一の副層15と電子注入特性を含む第二の副層16と  
からなる。第一の副層15はポリシランを含み、第二の  
副層はオキサジアゾール化合物を含む。この構造は紫外  
(UV) 光を生じる。

【0031】ポリシランは様々なアルキル及び/又はアリ  
ールの側鎖基で置換された線状のケイ素 (Si) を主  
鎖とするポリマーである。 $\pi$ 共役ポリマーとは対照的  
に、ポリシランはポリマーの主鎖に沿って非局在化した  
 $\sigma$ 共役電子を有するほぼ一次元の物質である。その一次  
元の直接ギャップ (direct-gap) 性のため、ポリシランは  
紫外領域に高い量子効率でシャープなホトルミネセンス  
を示す。適切なポリシランの例としては、ポリ (ジ-*n*-  
ブチルシラン) (PDBS)、ポリ (ジ-*n*-ヘキシル  
シラン) (PDHS)、ポリ (メチルフェニルシラ  
ン) (PMPS)、及びポリ [ビス (p-ブチルフェニ  
ル) シラン] (PBPS) がある。ポリシラン副層15  
は例えばトルエン溶液からスピコートすることによ  
って設けることができる。電子注入副層16は例えば2,  
5-ビス (4-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジア  
ゾール (BBD) からなることができる。UV放出性ポ  
リシラン有機発光層についての詳しい情報は、Hiroy  
uki Suzuki他, "Near-ultrav  
iolet Electroluminescence  
from Polysilanes", Thin  
Solid Films, 331, 64-70 (1  
998) (援用によって本明細書の内容の一部をなす)  
に記載されている。

【0032】図5に示した本発明の別の実施形態による

と、有機発光層110は正孔注入副層17、正孔輸送副層18、発光副層19及び電子注入副層20からなる。正孔注入副層17と正孔輸送副層18は正孔を効率的に再結合領域に提供する。電子注入副層20は電子を効率的に再結合領域に提供する。

【0033】正孔注入副層17は例えば金属を含まないフタロシアニンや金属を含有するフタロシアニンのようなポルフィリン系化合物からなることができる。正孔輸送副層18は正孔輸送性の芳香族の第三級アミンからなることができ、これは炭素原子のみに結合した三価の窒素原子を少なくとも1個含有しており、その炭素原子の少なくとも1個が芳香環の一員である化合物である。発光性副層19は例えば青色の波長で発光する混合リガンドアルミニウムキレートからなることができ、例えばビス(R-8-キノリノラト)- (フェノラト) アルミニウム(III)キレートであり、ここでRはアルミニウム原子に2つより多くの8-キノリノラトリガンドが結合するのを阻止するように選んだ8-キノリノラト環核の環置換基である。電子注入副層20はアルミニウムのトリスキレートのような金属オキシノイド荷電受容化合物からなることができる。このような4層物質に関するこれ以上の情報は米国特許第5294870号(援用によって本明細書の内容の一部をなす)に記載されている。

【0034】有機発光層110の上記例は1以上の所望の色で発光する発光デバイスを設計するのに使用することができる。例えば、発光デバイス135は紫外、青、緑及び赤の光の1以上を放出することができる。様々な色領域は、同じ電極の様々な領域に異なる組成を有する有機発光層110を2つ以上設けることによって形成することができる。「発光デバイス」という用語は一般に有機発光層110、カソード120及びアノード130の組合せを指していう。図1に示されているように、発光デバイス135は基板140も含んでいることができる。基板140は、形成中アノード130、有機発光層110及びカソード120を蒸着することができるベースを提供する。この基板は例えばガラス又はマイラー(MYLAR)のような透明なポリマーからなることができる。発光デバイス135と発光物質160は一緒になって発光ディスプレイ100を形成する。

【0035】発光デバイス135は封止層150の内部に封止することができる。この封止層150は、水と酸素バリア特性を提供して有機発光層110と電極120、130の酸化と加水分解による劣化を低減又は防止するので好ましい。封止層150は、エポキシによりカソード120に接着することができるガラスや石英のような無機質材料からなっているてもよい。カソード120に接着したガラス封止層の場合、通常は基板140もガラスや石英であり、封止層として機能するので、図1に示した封止層150の基板140に隣接する部分を省略することができる。デバイスの周辺に沿つて

てシール部材152を設けてカソード120に隣接する封止層150をアノード130に隣接する封止層150に対してシールすることができる。このシール部材152は例えばスズ、インジウム、チタン、金又はこれらの組合せのような金属からなることができる。

【0036】別の実施形態によると、封止層150又はその一部は、例えば一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化ゲルマニウム又は酸化ジルコニウムのような誘電材料でコートされたマイラーのようなポリマーからなることができる。所望により、ポリシロキサン、テフロン(登録商標)(TEFLON)、又は枝分れしたポリオレフィン、例えばポリエチレンやポリプロピレンのような疎水性のポリマーの層を誘電材料に付けることができる。この実施形態では、封止層150が基板140としても機能することができ、別個の基板140を省略することができる。別の封止法と材料が米国特許第5874804号及び同第5952778号(援用によって本明細書の内容の一部をなす)に記載されている。

【0037】図1に示されているように、発光物質160は発光デバイス135の表面に付けられている。当技術分野で周知の通り、発光物質160は電磁スペクトルのある部分のエネルギーを吸収し、電磁スペクトルの他の部分のエネルギーを放出する。通常この発光物質160は無機の発光体からなる。多くの無機発光体には、一般に酸素や湿気に対して感受性でないという利点がある。したがって、これらは、経時的に大きく劣化することなく、封止された発光デバイス135の外側に付けることができる。しかし、有機発光物質のような他のタイプの発光物質を使用することができる。

【0038】適切な赤色放出無機発光体の一例は $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ であり、コロンの後の $\text{Sm}^{2+}$ は活性化剤を表す。この発光体は、600nmより短いほとんどの可視波長を吸収し、650nmより長い波長の光を深赤色線として放出する。 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ は、 $\text{SrCO}_3$ 、5%過剰の $\text{H}_3\text{BO}_3$ 及び $\text{Sm}_2\text{O}_3$ を混合し、この混合物を還元性雰囲気、例えば5%水素中で5時間900℃に加熱することによって製造することができる。他の適切な赤色放出発光体には $\text{Sm}^{2+}$ で活性化される $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$ 、 $\text{BaMgF}_4$ 、 $\text{LiBaF}_3$ 及び $\text{BaFCl}$ がある。

【0039】適切な黄色放出無機発光体の一例は $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ である。この発光体は500nmより短いほとんどの波長を吸収し、約570~580nmに最大の放出がある。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ は $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ を3モル%の $\text{AlF}_3$ (フラックスとして機能する)と共にブレンドし、次にこのブレンドをやや還元性の雰囲気中で6~8時間1500℃に加熱することによって製造することができる。

【0040】適切な緑色放出無機発光体の一例は $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ である。この発光体は500nm以下で



吸収し、最大の放出が535ナノメートルである。SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>は、例えば、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>及びEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をブレンドし、H<sub>2</sub>S流下で4時間900℃に加熱した後粉碎し、同じ条件下で1000℃に再加熱することによって製造することができる。

【0041】適切な青色放出無機発光体の一例はBaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>2+</sup>である。このBaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>2+</sup>は430nmより短いほとんどの波長を吸収し、最大の放出が450nmである。BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>2+</sup>は、BaCO<sub>3</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のブレンドを還元性雰囲気中で8時間1400℃で焼成することによって製造することができる。

【0042】発光物質160として使用することができる有機発光物質の例としては、420nm以下で吸収し青色光を放出する7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン(Exciton社のクマリン460)、500nm以下で吸収し緑色光を放出する3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(Exciton社のクマリン540)、550nm以下で吸収し赤色光を放出する4-ジアンメチレン-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン(Exciton社のDCM)、500nm以下で吸収し黄色光を放出するExciton社のFluorol 7GA、500nm以下で吸収し緑色光を放出する3,3'-ジエチルオキサカルボキシアニンヨード(Exciton社のDOCI)、及び600nm以下で吸収し赤色光を放出するナイルレッド(Aldrich社)がある。

【0043】発光物質160は有機発光層110が放出した光のすべて又は一部のみを吸収することができる。例えば、発光物質160は有機発光層110が放出した青色光をすべて吸収して赤色光を放出することができる。或いは、発光物質160は有機発光層110が放出した光の一部のみを吸収し例えば黄色光を放出することができる。この場合、吸収されなかった青色光と発光体が放出した黄色光とが一緒になって別の色の光、例えば白色光を生じる。

【0044】発光物質160は様々な手段によって発光デバイス135に付けることができる。例えば、一実施形態では、発光物質160を担体媒質と一緒にし、インクジェットプリンタのような通常のプリンタで発光デバイス135に付ける。発光物質160が無機発光体からなる場合、無機発光体は通常担体媒質に溶けないが小さい粒子の形態で分散又は懸濁させ分散剤によって凝集や沈殿に対して安定化する。適切な懸濁液の一例は液体媒質中に発光体粉末(例えばセリウムで活性化したイットリウムアルミニウムガーネット)を約15容積%含む。発光体粉末の粒度は通常約10ミクロンである。液体媒質の大半を構成する溶媒は例えば1-ブタノールからなる。これに、結合材として0.5重量%のエチルセルロースと分散剤として5.0重量%のニシン魚油を加え

る。材料は15分間超音波処理して粉末を均一に分散せると共に軟らかい塊を壊すことができる。

【0045】発光物質が有機染料からなる場合、有機染料は通常担体媒質に溶解させることができる。担体媒質は例えば水、及び所望であればアルコール、ケトン又はエステルのような水溶性の補助溶媒からなることができる。当技術分野で公知のように、界面活性剤も加えて溶液の表面張力を調節してもよい。

【0046】図8に、本発明の一実施形態に従って発光物質160を発光デバイス135に付けるのに有用な装置200を示す。この装置200はコンピュータ210、プリンタ220、モニタ230及びキーボード240を含んでいる。コンピュータ210はメモリ212、中央処理装置(CPU)214、ランダムアクセスメモリ216及びモデム218をその他のコンポーネントと共に含んでいる。メモリ212はデジタル画像のような情報を記憶する。中央処理装置214は当技術分野で周知の通り命令を処理する。モデム218は例えばインターネットのようなコンピュータネットワークとのインターフェースを提供し、インターネットからデジタル画像を受信することができる。プリンタ220は画像データのようなデータをコンピュータ210から受け取り、そのデータに従って画像を印刷する。プリンタ220は、コマンドにより少なくとも1つの発光体溶液を発光デバイス135のような基体に出送するプリンタカートリッジ222を含んでいることができる。このプリンタカートリッジ222は、例えば、基体上に印刷されてカラー画像を作り出す赤、緑、青の3つの発光体溶液のリザーバを含んでいることができる。

【0047】発光デバイス135は、インクジェットプリンタのような標準的なプリンタに合うように8.5×11インチ、すなわちA4のサイズなどの標準化された紙サイズ及び適切な柔軟性と厚さをもつように設計することができる。したがって、市販のソフトウェアで多色コンピュータ画像を設計し発光デバイス135上に印刷することができる。加えて、プリンタにより多層の発光物質160を発光デバイス135に付けることができる。例えば、発光デバイス135全体を覆って緑色放出発光体を付けることができ、この緑色放出発光体の一部の上に追加の発光体を1以上あるパターンで付けることができる。

【0048】発光デバイス135が標準のプリンタに合わないか又は十分な柔軟性がない場合、像を中間の基体上に印刷することができる。例えば、透明な接着性基材(裏打ち、backing)を有する透明な材料の8.5×11インチのシートに発光体パターンを印刷することができる。発光体パターンが印刷された中間基体を次に、接着性基材によって発光デバイス135に接着することができる。このようにして、様々な形状の発光デバイスを形成することができ、後にエンドユーザがカスタマイズ

することができる。図10に、接着基材164と発光物質160を有するそのような基体162の断面を示す。もちろん、像は、通常の紙のサイズに印刷するように設計された通常のインクジェットプリンタではなく、任意の大きい面積の射出プリンタを用いて印刷することもできる。

【0049】本発明の他の実施形態によると、発光物質160は、適切な担体媒質を用いて手作業で発光デバイス135に塗布して付ける。発光物質160は担体媒質と混合し、色によってパッケージすることができる。無機発光体に適した担体媒質は、例えば、上記したような結合材として0.5重量%のエチルセルロースと分散剤として5.0重量%のニシン魚油を加えた1-ブタノールからなることができる。図7に、例えば赤、緑、青の3つの異なる発光体の溶液を収容した3つの容器245を示す。図7には手作業250も示す。手作業250は、例えば、ペイントブラシ、スタンプ又はペンでよい。次に発光体溶液を発光デバイス135の上に任意の所望のパターンと色で塗ったり、スタンプしたり又は書いたりすることができる。

【0050】本発明の別の実施形態では、スクリーン印刷を用いて発光体溶液を発光デバイス又は中間基体の上に付ける。所望のパターンを含む1つ又は複数のスクリーンを常法によって製造し、これらスクリーンを通して発光体溶液を発光デバイス135に付けてスクリーンパターンを発光デバイスに移す。

【0051】発光体溶液を発光デバイス135に付けた後、発光体溶液を乾燥させて図1に示したような発光層160を残す。この発光層160は発光デバイス135上にあるパターンを形成する。通常、発光層160は発光デバイス135の発光領域全体を覆わない。発光領域は一般に2つの電極120、130の重なり領域によって定められる。図9に示したように、重なり領域300は、電極120、130が重なる領域と定義される。これらの電極の外縁は通例実質的に同一の形である。通常、重なり領域300は、分離した別個の領域としてではなく単一の領域として形成されているという意味で連続である。重なり領域300では、電場が生成して有機発光層110に光を放出させる。図9に示されているように、発光物質160、例えば発光体は通常重なり領域300の全体ではなく一部のみを占める。

【0052】発光物質160は数字、文字、装飾その他任意の所望の形態をとり得る。多数の色を含むことができる。図6に示した電源180は、予め設定した予定、例えば1秒間に一回のプリンキング（明滅）に従ってある電圧を発光ディスプレイ100に印加するコントローラを含んでいることができる。

【0053】図11に示した本発明の別の実施形態によると、発光ディスプレイ100はそれぞれ独立に作動し得る電極を少なくとも2組含んでいる。図11で、最初

の組の電極は発光ディスプレイ100の第一の部分102を制御し、第二の組の電極は第二の部分104を制御する。これら電極はリード線103、105によって電源180に接続されている。電源180は、第一と第二の組の電極を独立に活性化するためのコントローラを含んでもよい。例えば、図11に示したように、「NO」部分102は「VACANCY」部分とは独立にオンオフすることができる。所望により、電極は予め設定した予定に従って独立に作動させることができる。多数の組の電極の場合、各組の電極は電気絶縁材料107によって他の組から電気的に絶縁することができる。

【0054】再び図1を参照して、耐摩耗性のために、発光物質160を覆って耐摩耗層170を設けることができる。耐摩耗層170は例えばマイラーその他の透明ポリマーのような透明な摩耗耐性材料からなることができる。耐摩耗層170は、この耐摩耗層170を発光デバイス135及び発光物質160に接着させるのに使用する接着性の基材を含んでいることができる。発光物質160が無機の発光体からなる場合、多くの無機発光体は比較的安定であるので耐摩耗層170が酸素や水分に対するバリアー特性を提供する必要はない。

【0055】以上開示した実施形態を鑑みれば本発明の他の実施形態は当業者には明らかであろう。以上の詳細な説明と実施例は例示のみであり、本発明の思想と範囲は特許請求の範囲に定義されている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態による発光ディスプレイの断面図である。

【図2】本発明の別の実施形態による有機発光層の断面図である。

【図3】本発明の別の実施形態による有機発光層の断面図である。

【図4】本発明の別の実施形態による有機発光層の断面図である。

【図5】本発明の別の実施形態による有機発光層の断面図である。

【図6】本発明の一実施形態による発光ディスプレイの透視図である。

【図7】本発明の一実施形態に従って発光デバイスに発光物質を塗布するための装置の図である。

【図8】本発明の別の実施形態に従って発光デバイスに発光物質を塗布するための装置のダイアグラムである。

【図9】本発明の一実施形態による発光ディスプレイの照明領域を示す図である。

【図10】本発明の別の実施形態に従って発光デバイスに発光物質を塗布するためのデバイスの断面図である。

【図11】多数の電極を含む発光ディスプレイの一例の図である。

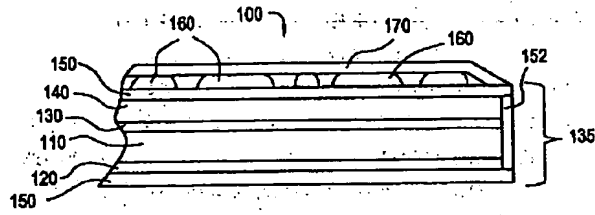
#### 【符号の説明】

100 発光ディスプレイ

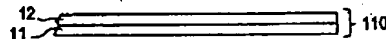
- 110 有機発光層
- 120 カソード
- 130 アノード
- 135 発光デバイス
- 140 基板
- 150 封止層

- 160 発光物質
- 162 中間基体
- 164 接着基材
- 170 耐摩耗層
- 300 重なり領域

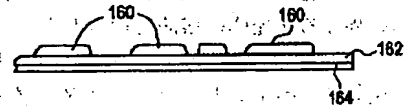
【図1】



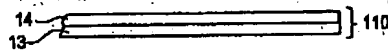
【図2】



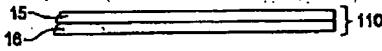
【図10】



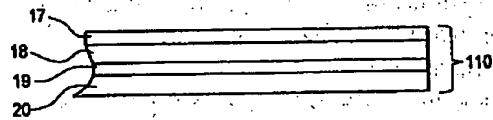
【図3】



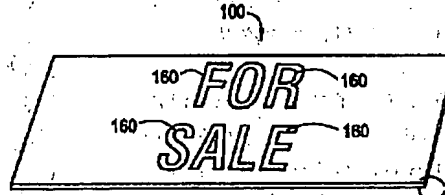
【図4】



【図5】



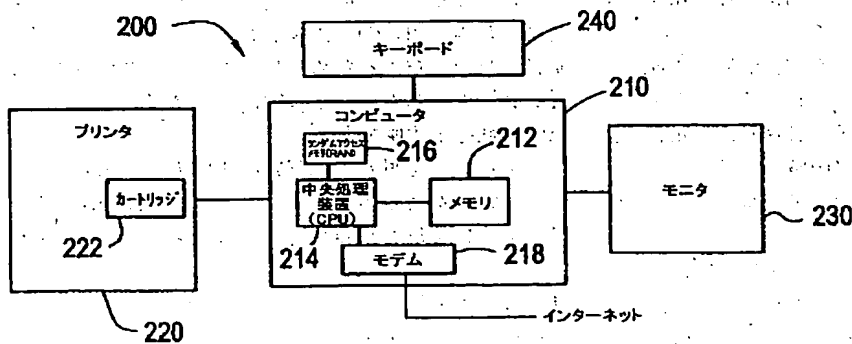
【図6】



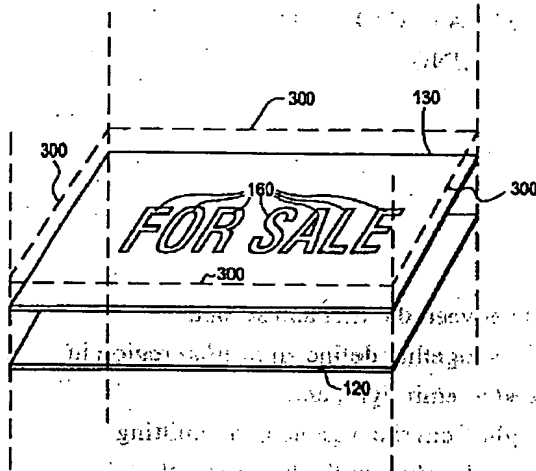
【図7】



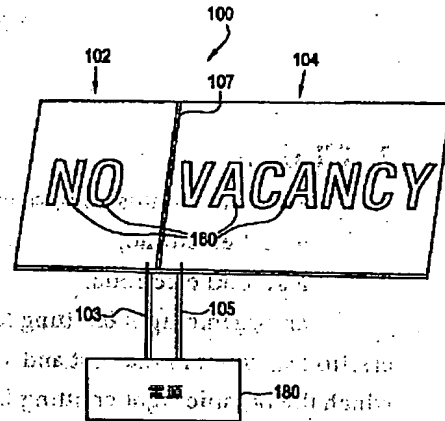
【図8】



【図9】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

テーマコード (参考)

H 0 5 B 33/10  
33/14H 0 5 B 33/10  
33/14A  
Z

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**